

УДК 539.51

Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями



Ю.Р. Колобов

Научно-образовательный инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного университета, 308015, Белгород, ул. Победы, 85
E-mail: kolobov@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию: 10.06.2009

Принята в печать: 05.08.2009

В обзоре, составленном по материалам лекции, прочитанной на Первой школе «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и нанопроизводстве», организованной ГК «Роснанотех» (октябрь 2008 г.), представлены основные подходы к созданию современных функциональных материалов для медицинских имплантатов, включающие в себя принципы выбора материала по критериям их биохимической и биомеханической совместимости, функциональности и технологичности. Наиболее перспективными и распространенными материалами имплантатов для травматологии, ортопедии и стоматологии являются титановые сплавы. В последние десятилетия утвердились тенденции к исключению из состава титановых сплавов легирующих компонентов, оказывающих локальное аллергическое воздействие на живые ткани или общее токсическое воздействие на организм. Одним из компромиссных вариантов сохранения высокой биохимической совместимости при необходимости повышения комплекса механических свойств титановых сплавов является путь, базирующийся на идее формирования субмикроструктурного (СМК) или наноструктурного (НС) состояний в нелегированном титане технической чистоты. Обосновывается перспектива использования СМК- и НС-титана в качестве материала для изготовления имплантатов. Проведен анализ результатов экспериментальных и теоретических исследований особенностей диффузии по межзеренным областям и обсуждается роль диффузионно-контролируемых процессов в целенаправленном формировании микроструктуры металлов и сплавов в наноструктурном состоянии. Обосновывается эффективность компьютерного моделирования на атомном уровне в установлении зависимости характеристик диффузии по межзеренным областям от размера зерен и структурного состояния внутренних поверхностей раздела. Приведена краткая характеристика модельных и полупромышленных методов формирования СМК- и НС-состояний в металлах и сплавах посредством интенсивной пластической деформации, которые по известной классификации получения наноматериалов относятся к схеме «сверху вниз», предполагающей дробление исходной структуры до наноразмерных составляющих. Особое внимание уделено разработанным в последние годы для целей серийного производства наноструктурных титановых сплавов медицинского назначения малозатратным и высокопроизводительным технологическим схемам, включающим радиально-сдвиговую и винтовую прокатки в сочетании с традиционными методами механо-термической обработки и позволяющим получать необходимый для серийного производства медицинских имплантатов и инструмента сортимент титана и титановых сплавов.

NANOTECHNOLOGIES OF MEDICINE IMPLANTS FORMATION ON THE BASE OF TITANIUM ALLOYS WITH BIOACTIVE COATINGS

The main approaches to the formation of the modern functional materials for medicine implants including the principles of material choice on criteria of their biochemical and biomechanical compatibility, functionality and technological effectiveness were represented in the review. Titanium alloys are considered the most perspective and extended materials for implants in traumatology, orthopedics and stomatology. Last decade's tendencies to an exception of titanic alloys structure of the alloying components having local allergic influence on living tissues or general toxic influence on an organism have affirmed. One of compromise variants of preservation of high biochemical compatibility in need of increase of a complex of mechanical properties of titanic alloys is the way which is based on ideas of formation of submicrocrystalline (SMC) or nanostructured (NS) states in the commercially pure titanium. The prospect of use SMC and NS titanium as a material for manufacturing implants is proved. The analysis of results of experimental and theoretical researches of diffusion features on intergranular areas is carried out and the role of diffusion-controlled processes in purposeful formation of a microstructure of metals and alloys in nanostructured state is discussed. Efficiency of computer simulation on atomic level in an establishment of dependence of diffusion characteristics on intergranular areas from the average size of grains and a structural state of internal boundaries of section is proved. The short characteristic of modelling and semiindustrial methods of formation SMC and NS states in metals and alloys by means of severe plastic deformation which are known as the materials related to the «top-down approach», assuming initial structure crushing to nanosized components is resulted. The special attention is given to developed in recent years low-cost and high-efficiency technological schemes for a batch production of nanostructured titanic alloys of medical appointment including radial-shift and screw rollings along with a combination of traditional methods of mechano-thermal processing, allowing to receive an assortment of the titanium and its alloys necessary for a batch production of medical implants and the tools.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений применения наноматериалов в медицине является создание имплантатов нового поколения. Реальная потребность в доступных для населения Российской Федерации имплантатах (стоматологических, травматологических, ортопедических)

превышает существующее предложение в 3–5 раз. Например, ежегодный прирост потребления имплантатов дентальной стоматологии в России составляет в настоящее время до 30 %. При этом рынок рассматриваемых изделий занимают в основном зарубежные компании. Идет постоянное

ужесточение требований, предъявляемых к материалам (по большей части металлам и сплавам), из которых изготавливаются имплантаты, — увеличение биохимической и биомеханической совместимости с тканями организма, улучшение функциональных характеристик, использование энергосберега-

ющих и экологически чистых технологических процессов при производстве.

Разработка новых конструкционных и функциональных материалов с улучшенными свойствами во многом определяется результатами фундаментальных исследований закономерностей формирования их структуры и природы физико-химических процессов, протекающих в материалах в реальных условиях эксплуатации. Особая роль во влиянии на физико-механические, химические, электрофизические и другие свойства материалов принадлежит внутренним поверхностям раздела (границ зерен (ГЗ), субзерен, фаз), а также свободным поверхностям и связанным с ними наличием пор и трещин. Поэтому увеличение протяженности границ при уменьшении размера кристаллитов и переход от обычных поликристаллических материалов к наноструктурированным ведет к принципиальному изменению в развитии процессов тепло- и электропереноса, пластической деформации и разрушения, деградации структуры.

Таким образом, актуальным является комплексный подход к разработке новой инновационной продукции в медицине — имплантатов из наноструктурированных материалов с биопокровками, включающий в себя все этапы НИР и ОКР: от фундаментальных исследований, основанных в том числе на компьютерном моделировании, через новые технологические и конструктивные решения к промышленному производству и метрологическому контролю. В настоящем обзоре изложены основные результаты по разработке и исследованию субмикроструктурного и наноструктурного титана и биоактивных покрытий, практическое использование которых в качестве материалов для имплантатов в травматологии, ортопедии и стоматологии ожидается в ближайшем будущем.

ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ «БИОМЕТАЛЛОВ» В МЕДИЦИНЕ

Известно, что функциональная надежность медицинских имплантатов и конструкций, применяющихся в ортопедии, травматологии, стоматологии и других областях медицины, прежде всего зависит от комплекса механических свойств, проявляемых материалом в реальных условиях его работы в живом организме и воздействием этого материала на окружающие ткани, биологические жидкости и организм в целом. В связи с этим наряду с меха-

ническими свойствами металлов, такими как прочность, пластичность, стойкость к циклическому нагружению, износостойкость и др., не менее важными характеристиками являются биологическая и биомеханическая совместимость материалов с живым организмом. Проблема создания функциональных неорганических материалов медицинского назначения является интенсивно разрабатываемым направлением современного биоматериаловедения [1–12].

Известно, что ткани живого организма могут быть представлены как биополимеры. При этом костная ткань является композитным армированным материалом, прочностные свойства которого могут быть различными в локальных областях. Биополимеры, как и другие виды органических полимеров, являются релаксационными системами, в которых термодинамическое равновесие устанавливается не мгновенно, а с течением времени [13]. Все ткани организма обнаруживают свойства вязкоупругости и вязкопластичности: релаксацию при постоянной деформации, гистерезис при циклическом нагружении и разгрузке, ползучесть при постоянном напряжении [14–16]. При этом органическая составляющая обладает эластичностью и выраженным эффектом памяти формы. Близкий к указанному комплекс механических свойств могут проявлять и металлические материалы, обладающие низким (близким к соответствующему для костной ткани) модулем упругости и эффектом памяти формы в температурном интервале жизнедеятельности живого организма (рис. 1) [8].

В современной литературе при рассмотрении длительного использова-

ния имплантатов в организме человека биомеханическую совместимость, основанную на низкомолекулярных свойствах, и функциональность, связанную со сверхэластичностью и эффектами памяти формы, причисляют к основным критическим факторам применимости биоматериалов [8, 16]. При этом условие биохимической совместимости материалов (отсутствие воспалительных реакций тканей) принимается как общепринятое положение. По последнему признаку металлические материалы еще в конце прошлого века были разделены на группы т.н. «живых» (Ti и титановые сплавы, Zr, Nb, Ta, Pt), не оказывающих значительного воздействия на окружающие биологические ткани и жидкости, «инкапсулируемых» (Al, Fe, Mo, Ag, Au, нержавеющие стали и CoCr-сплавы), от воздействия которых организм защищается, образуя «капсулу», «токсичных» (Co, Ni, Cu, V), т.е. оказывающих резко негативное влияние на организм [17].

Из указанных материалов наиболее высокими прочностными характеристиками обладают стали. Их механические свойства настолько высоки, что в ближайшее время трудно будет полностью отказаться от их использования в качестве материалов для различных, особенно сложных, конструкций медицинских имплантатов. Однако даже высоколегированные стали не удовлетворяют требованиям биосовместимости. Имплантаты, изготовленные из легированных сталей, в т.ч. коррозионно-стойких, в агрессивных средах, при взаимодействии с биологическими жидкостями вызывают местную воспалительную реакцию тканей, а в некоторых случаях оказывают общее токсическое и аллергическое действие на организм. Это является причиной постоянного поиска новых материалов для медицинского применения. Фаворитом среди современных металлических биоматериалов является титан и сплавы на его основе. В работе [18] отмечаются следующие положительные свойства титана и его сплавов как биоматериалов: высокая биосовместимость, хорошая коррозионная стойкость, биоинертность, немагнитность, низкая теплопроводность, малый коэффициент линейного расширения, меньший (по сравнению со сталью) удельный вес. Высокая коррозионная стойкость титана объясняется быстрым образованием на его поверхности пассивной окисной пленки, прочно связанной с основным металлом и исключающей непосредственный контакт металла с коррозионно-активной средой.

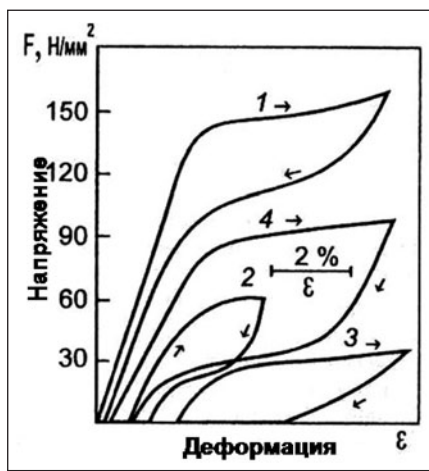


РИСУНОК 1 | Кривые нагружения-разгрузки различных материалов: 1 — волос, 2 — живая костная ткань, 3 — мягкая ткань, 4 — металлический сверхэластичный сплав

Окисная пленка образуется на поверхности титана при окислении на воздухе, анодном окислении и путем самопассивации не только в сильно окислительных, но и в нейтральных и слабокислых растворах.

Таким образом, титановые сплавы в полной мере отвечают требованиям к биоматериалам, но уступают сталям по уровню предела текучести и прочности, сопротивления усталостному разрушению и износостойкости.

В России для производства имплантатов чаще всего используется технически чистый титан BT1-0, а также титановые сплавы Ti-4Al-6V (BT 6), Ti-5Al-2Sn (BT 5-1) и Ti-2.5Al-5Mo-5V (BT 16). Зарубежными аналогами отечественных сплавов являются титановые сплавы Grade-2 и Grade-4 (т.н. «технически чистый» титан) и титановый сплав Ti-6Al-4V. Широкое распространение получили сплавы на основе систем Ti-5Al-7Nb и др. [16, 17].

Проблема биомеханической совместимости имплантатов в настоящее время частично решена путем создания как объемных, так и пористых функциональных сверхупругих материалов и конструкций с памятью формы на основе интерметаллического соединения никелида титана [8, 19–21]. Эти сплавы при непродолжительной работе не подвергаются заметной коррозии, т. к. при пассивации в биологических средах на их поверхности образуется содержащий небольшое количество никеля слой оксида титана. По этой причине такие сплавы не характеризуются канцерогенной и аллергической активностью и достаточно широко используются в медицинской практике.

Как и никелид титана, большинство из перечисленных выше сплавов содержат вредные для живого организма легирующие элементы (Ni, Al, V и др.). На сегодняшний день широкое признание получает положение о недопустимости содержания токсических элементов в имплантируемых материалах. Базируется оно, в частности, на экспериментах по исследованию выживаемости клеток в биологических жидкостях («среда Игла») с продуктами износа титановых сплавов в паре трения с апатитовой керамикой, имеющей близкий к естественной кости химический состав [22]. В указанной работе было продемонстрировано, что один из наиболее коррозионно-стойких титановых сплавов Ti-6Al-4V как в условиях испытаний на износ, так и после их завершения оказывает токсическое воздействие на выбранные в эксперименте клеточ-

ные культуры (остеобласты) в связи с появлением алюминия и в особенности ванадия в биологической среде в процессе трения (рис. 2). При этом для сплавов, не содержащих указанных элементов (в т.ч., прежде всего, чистого титана), отклонений от нормального роста клеток не наблюдали.

Как известно, износ является критическим процессом при эксплуатации не только заменяющих суставы имплантатов, но и «простых» конструкций типа «пластина-винт». Микроподвижность в контактах в любых конструкциях неизбежна при выполнении двигательных функций организма. Кроме того, в связи с эластичным поведением костной ткани и кости в целом на начальных этапах остеосинтеза сама система «имплантат-кость» (титановый сплав-апатитовая керамика в модели [22]) может служить источником продуктов износа и, следовательно, являться «поставщиком» токсичных ионов в ткани организма.

В последние 10–15 лет проводятся интенсивные исследования, направленные на разработку нового поколения металлических материалов для имплантатов, в состав которых входят только титан, тантал, ниобий, цирконий и молибден, не оказывающие негативного воздействия на ткани организма [17, 22–24]. Из указанных материалов наибольший интерес с практической точки зрения представляют β-метастабильные титановые сплавы, обладающие наименьшими упругими модулями, близкими к соответствующим для костной ткани [23, 24]. Кроме того, указанные сплавы обладают более высокими показателями износостойкости, в т.ч. в условиях биологически

активных сред [25]. Однако на сегодняшний день в литературе имеются лишь единичные работы, посвященные исследованию эффектов памяти формы и сверхэластичности таких материалов [16, 26], несмотря на то что для некоторых из них на диаграмме состояния существует термоупругое мартенситное превращение.

Однако внедрение β-метастабильных титановых сплавов в качестве конструкционных материалов для медицинских имплантатов в настоящее время сопряжено со значительными трудностями, связанными с невозможностью одновременного сочетания высоких прочностных и усталостных свойств с низким модулем упругости. Метастабильная ОЦК-решетка титана имеет низкую прочность, в то время как эффективный метод упрочнения старением повышает модуль Юнга до нормальных значений. Кроме этого, немало проблем возникает еще на стадии литья подобных материалов: отсутствие готовых смесей для легирования (лигатур), сложности получения при литье точного химического состава и его гомогенизации. В настоящее время, при жестком дефиците на отечественном рынке доступных по цене и качественных медицинских имплантатов, наиболее перспективными представляются подходы, обеспечивающие быстрое продвижение идей по созданию высокотехнологичной продукции с учетом существующего металлургического и медицинского производства.

Одной из таких идей является разрабатываемая автором с сотрудниками в последнее десятилетие идея замены широко используемых в медицине титановых сплавов высокопрочным

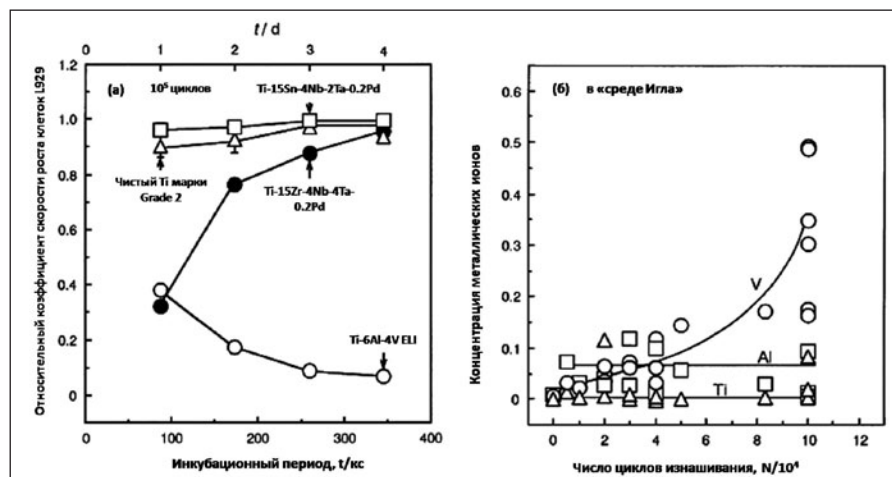


РИСУНОК 2 | Изменения относительной скорости роста клеточной культуры L929 со временем после 10⁵ циклов трения титановых сплавов в контакте с апатитовой керамикой в «среде Игла», а – зависимость концентрации металлических ионов в «среде Игла» от числа циклов изнашивания сплава Ti-6Al-4V ELI в контакте с апатитовой керамикой, б – [22]

субмикрокристаллическим или наноструктурным нелегированным титаном (сплав ВТ1-0) [27].

Известно, что формирование субмикрокристаллического (СМК) и наноструктурного (НС) состояний в сплавах титана приводит к значительному улучшению комплекса их механических свойств, в т.ч. необходимых для их использования в качестве материала для медицинских имплантатов [27, 28].

Например, формирование указанных состояний в титане технической чистоты (ВТ1-0) воздействием интенсивной пластической деформации методами всестороннего или равноканального углового прессования в сочетании с холодной прокаткой и отжигами позволяет достичь высокой однородности в распределении зерен по размерам в отличие от неоднородной полосовой мелкозернистой структуры, формирующейся при прокатке титана в обычных условиях. Кроме этого, в такой структуре подавляется локализация деформации на макроуровне и, как следствие, повышается уровень прочности при сохранении высокой пластичности, увеличивается предел выносливости при циклическом нагружении [27]. В частности, это позволяет получать сверхтонкие высокопрочные фольги титана толщиной менее 10 мкм, необходимые для использования в медицинских и технических изделиях [29].

Особенностью субмикрокристаллического и наноструктурного состояний, полученных в металлах и сплавах воздействием интенсивных пластических деформаций, является активизация диффузионных процессов [30]. Ряд экспериментов показывает, что возрастание влияния диффузии на эволюцию структуры, связанной с миграцией границ зерен, зернограницной сегрегацией атомов примесей, изменением размеров микрופор, релаксацией внутренних напряжений и выделением вторичных фаз в таких состояниях связано не только с большей площадью межзеренных областей, но и с увеличенной скоростью диффузии по границам зерен в сравнении с крупнокристаллическим состоянием [30]. Эта особенность является причиной понижения температур проявления «высокотемпературных» диффузионно-контролируемых механизмов пластической деформации, например, таких, как зернограницное проскальзывание до температур, близких к комнатным [27]. Последнее позволяет использовать контролируемые диффузией процессы как инструмент реализации сверхпластичности и целенаправленного формирования

структурно-фазовых состояний, обеспечивающих повышение прочности при сохранении или, в некоторых случаях, увеличении пластичности при достаточной термической стабильности структуры. Однако использование указанных особенностей требует установления зависимостей характеристик диффузии по межзеренным областям от температуры, среднего размера зерен, химического состава и структурного состояния внутренних границ раздела. Интерпретация результатов экспериментальных исследований в этом случае серьезно затруднена, прежде всего в связи со сложностью полного описания дефектной структуры СМК- и НК-материалов, полученных воздействием пластической деформацией. Последнее связано с тем, что в такой структуре присутствуют нерелаксированные остаточные напряжения, возможна неоднородность состава и другие особенности, наблюдаемые в гетеросистемах. Эти трудности во многом позволяют обойти возможности современного компьютерного моделирования на атомном уровне, которое активно используется в исследованиях диффузионных процессов на межзеренных границах металлов [31]. Рассмотрению результатов таких исследований посвящен второй раздел настоящего обзора.

По естественным причинам рабочей температурой для титана медицинского назначения является температура человеческого тела, за исключением нагрева материала при стерилизации имплантатов до температуры, как правило, не более 200 °С. По этой причине проблема термостабильности структуры обычных титана и титановых сплавов медицинского назначения в литературе не рассматривается. Однако активизация диффузионных процессов в СМК- и НС-титане требует специального исследования этого вопроса. В то же время этот же фактор повышения диффузионной проницаемости может быть целенаправленно использован для формирования, например, мелкодисперсных выделений, блокирующих миграцию границ зерен и тормозящих вследствие этого развитие процесса рекристаллизации [27, 31, 32]. Одновременное снижение сопротивления низкотемпературной ползучести, связанное с повышением диффузионной проницаемости, позволяет на практике уменьшить остаточные напряжения в полуфабрикатах до безопасного уровня, например, с проведением низкотемпературного дорекристаллизационного отжига после всего цикла технологического передела полуфабрикатов.

Одним из важных условий обоснованного прогнозирования стабильности структуры и механических свойств титана в условиях длительной эксплуатации в биологической среде является рассмотрение его взаимодействия с водородом. Последний, как известно, может диффундировать в материал из внешней среды и ухудшать механические свойства вплоть до охрупчивания приповерхностных слоев, что и наблюдается для применяемых в настоящее время титана и титановых сплавов, в т.ч. медицинского назначения. Можно ожидать, что формирование СМК- и НС-состояний позволит снизить влияние водорода, благодаря значительному увеличению протяженности межзеренных границ в субмикро-, особенно, наноструктуре. В таких структурах, как известно, происходит перераспределение поступающего водорода по большому числу ловушек, которыми являются неравновесные границы зерен и деформационные дефекты. Это позволяет избежать достижения и превышения предельной растворимости водорода в кристаллической решетке. По этой причине можно ожидать, что частицы гидридов если и будут возникать, то должны быть меньшего размера и однородно распределенными по объему материала, преимущественно в межзеренных границах. С точки зрения водородной хрупкости такое состояние гидридной фазы наименее опасно и позволяет повысить величину предельно допустимой концентрации водорода в титане и его сплавах. Однако к настоящему времени проблема влияния СМК и НС на взаимодействие титановых сплавов с водородом в процессе эксплуатации остается мало изученной и требует проведения целенаправленных исследований, особенно в части усталостной прочности титана с допустимым и повышенным содержанием водорода.

На основании результатов фундаментальных исследований формирования и эволюции СМК- и НС-состояний (получаемых воздействием интенсивной пластической деформации) в технически чистом титане (сплав ВТ1-0), не содержащем вредных для живого организма легирующих элементов, показана возможность и разработаны методы достижения прочностных характеристик при статическом и циклическом нагружении, соответствующих уровню широко применяемых в настоящее время в медицине легированных титановых сплавов [29, 33, 34]. Достигнутые прочностные характеристики позволяют использовать нелеги-

рованный СМК- и НС-титан в качестве медицинских имплантатов в травматологии и ортопедии [35].

Однако большинство методов формирования указанных выше состояний воздействием интенсивной пластической деформацией, о которых речь пойдет в третьем разделе настоящей статьи, являются малопроизводительными и значительно увеличивают стоимость материала. Металлы и сплавы в СМК- и НС-состоянии, как правило, имеют более низкую термостабильность, высокую прочность и пониженную пластичность в случае отсутствия специальной обработки. Это ограничивает возможность обработки их давлением при получении требуемого промышленного сортамента полуфабрикатов и увеличивает трудоемкость получения изделий на токарно-фрезерных станках-автоматах в серийном промышленном производстве.

В связи с вышеизложенным представляется актуальной разработка высокоэффективной и малозатратной технологии получения промышленного сортамента полуфабрикатов СМК- и НС-титана и сплавов на его основе с улучшенными механическими и функциональными характеристиками для изготовления изделий медицинского назначения в условиях промышленного производства. В настоящее время в рамках крупного Комплексного проекта Федерального целевого программы по приоритетному направлению «Наноиндустрия и наноматериалы» по теме «Разработка опытно-промышленных технологий получения нового поколения медицинских имплантатов на основе титановых сплавов» такая технология разработана, изготовлены фасонные профили, прутки из титана технической чистоты (сплав ВТ1-0) с СМК-структурой. На производственной базе одной из организаций — участников проекта (ГУП «Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт медицинских инструментов» (Казань)) из указанного материала изготовлены опытные партии имплантатов для травматологии (пластины и винты). Эти изделия успешно прошли клинические испытания, регистрацию в Росздравнадзоре и сертификацию. Описанию этих работ посвящен третий раздел.

Как отмечалось выше, другим актуальным вопросом медицинского материаловедения является разработка технологий формирования биоинертных и биоактивных покрытий. К биоинертным покрытиям относятся полиме-

ры, оксиды металлов (например, TiO_2 , Al_2O_3) и некоторые другие виды керамических соединений. Биоактивные покрытия не только не отторгаются, но и ускоряют рост костной ткани, способствуя тем самым быстрейшему вживлению имплантата в организм. К биоактивным покрытиям относятся кальций-фосфатная (трикальцийфосфат, гидроксилапатит и др.) и фторапатитовая керамики. Наиболее известные технологии формирования таких покрытий рассмотрены в четвертом разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФфуЗИИ В СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ

Для анализа результатов диффузионных экспериментов в крупнокристаллических, СМК- и НК-материалах вводится коэффициент диффузии по границам зерен D_{GB} и коэффициент диффузии по тройным стыкам D_{TJ} [36]. В этом случае D_{GB} и D_{TJ} — параметры модели диффузии по ГЗ и ТС, которые представляются в модели как однородные фазы, и их величины определяются квадратами диффузионных смещений атомов $\Delta \bar{r}_i^2$ согласно соотношению Эйнштейна для коэффициента диффузии в трехмерной среде

$$D = \sum_{i=1}^N (\Delta \bar{r}_i)^2 / (6Nt).$$

Здесь N — число атомов в соответствующей фазе и t — время, за которое произошло смещение атомов. В пределе больших времен наклон зависимости среднего квадрата смещений атомов от времени предполагается постоянным для рассматриваемой области. Однако D_{GB} и D_{TJ} не имеют физического смысла вне рамок выбранной модели диффузии по ГЗ и ТС. Поэтому для описания диффузии в НК-материалах, независимого от модельных представлений о структуре ГЗ и ТС, были введены также следующие характеристики [37]: ξ_{GB} — средний избыток суммы квадратов смещений атомов за единицу времени, связанный с образованием границы зерна и отнесенный к единице площади границы зерна, и ξ_{TJ} — средний избыток суммы квадратов смещений атомов за единицу времени, связанный с образованием тройного стыка и отнесенный к единице длины тройного стыка. Эти характеристики определяются через скорость увеличения ΔZ — избытка суммы квадратов диффузионных смещений атомов, накопленного в НК-образце за время t , представляется в виде суммы вкладов ГЗ и ТС: $(\Delta Z / t) = \xi_{GB} A_{GB} + \xi_{TJ} l_{TJ}$, где

A_{GB} и l_{TJ} — суммарная площадь границ зерен и суммарная длина тройных стыков в НК-материале соответственно.

Из соотношения Эйнштейна следует, что введенные характеристики ГЗ и ТС связаны с соответствующими коэффициентами диффузии D_{GB} и D_{TJ} выражениями $(D_{GB} - D_V)\delta = (\Omega/6)\xi_{GB}$ и $(D_{TJ} - D_V)R^2 = (\Omega/6\pi)\xi_{TJ}$, если принять, что ГЗ и ТС являются однородными фазами в виде пластины толщиной δ и цилиндра радиусом R соответственно. Здесь D_V — коэффициент диффузии в объеме зерен и Ω — средний объем, приходящийся на один атом. Полученное выражение позволяет сопоставлять коэффициент зернограничной диффузии D_{GB} , определяемый из анализа рассматриваемых ниже диффузионных экспериментов, и избыток суммы квадратов смещений атомов ξ_{GB} , рассчитываемый из результатов молекулярно-динамического моделирования диффузионных процессов в границах зерен.

Параметры зернограничной диффузии (коэффициенты диффузии и энергии активации диффузии), как правило, устанавливаются из экспериментальных профилей распределения по глубине слоевой концентрации или концентрации в границе зерна (ГЗ) диффузанта (примеси или изотопа) после диффузионного отжига в условиях, при которых объемная диффузия «заморожена» ($D_V = 0$) и отсутствует отток диффузанта из границ в объем зерен. Основные результаты экспериментальных исследований зернограничной диффузии в СМК-материалах, полученных воздействием пластической деформации, и в НК-, СМК-материалах, полученных электроосаждением, по данным работ [30, 38–44] иллюстрируются на рис. 3 в сравнении со значениями коэффициентов зернограничной диффузии D_{GB} и их температурной зависимостью для крупнозернистых поликристаллов. Экспериментальные исследования показали, что значения D_{GB} для поликристаллов в крупнозернистом и НК-, СМК-состояниях могут совпадать или отличаться на 1–5 порядков. При этом колебания величины D_{GB} при одной и той же температуре в различных экспериментах составляют 2–3 порядка. Значения энергии активации зернограничной диффузии Q_{GB} в СМК-металлах, определенные в [30, 40, 43, 44] из температурной зависимости D_{GB} , оказались в 1.5–2 раза меньше соответствующих значений для крупнозернистого состояния и близки по величине к энергии активации диффузии по свободной поверхности. На повышенные

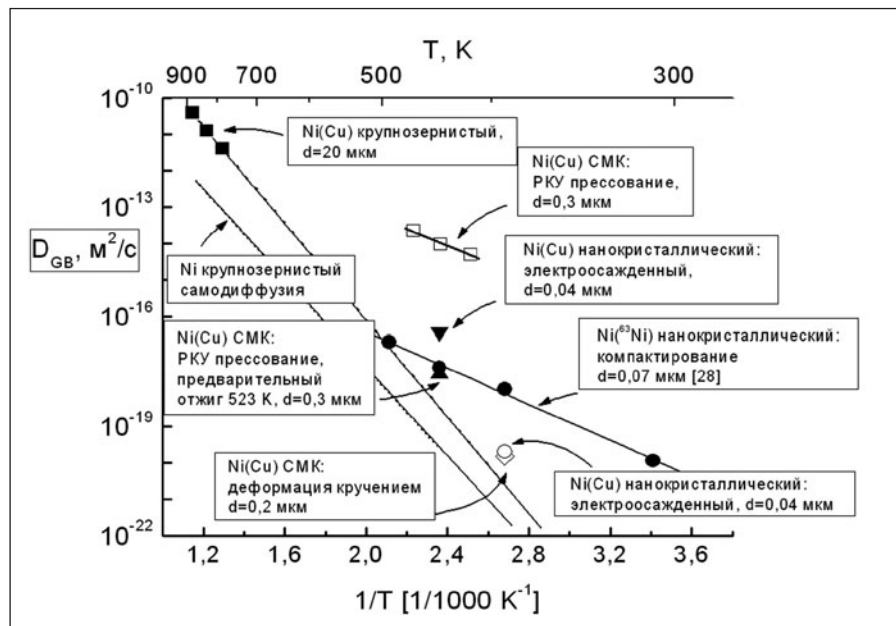


РИСУНОК 3 | Аррениусовская зависимость коэффициентов зернограницной самодиффузии никеля и гетеродиффузии меди в никеле с различной структурой [25]

скорости диффузии до 1–2 порядков величины в материалах с мелким зерном указывают также косвенные оценки параметров зернограницной диффузии из данных по изучению диффузионно-контролируемых процессов, таких как пластическая деформация по механизму зернограницного проскальзывания и активированная рекристаллизация в СМК- и крупнозернистых поликристаллах [37].

Увеличение скорости диффузии в СМК-материалах качественно объясняется современными представлениями о структуре ГЗ в них. Многочисленные исследования показывают, что сформированная методами интенсивной пластической деформации СМК-структура металлических материалов, помимо малого размера зерен, характеризуется крайне неравновесным состоянием ГЗ. Границы в таком состоянии имеют высокую плотность дефектов деформационного происхождения и обладают повышенной энергией и избыточным объемом по сравнению с минимумом при заданных условиях и создают в приграницной зоне искажения кристаллической решетки [45, 46]. Это и объясняет увеличение скорости зернограницной диффузии по такому ГЗ. При этом степень неравновесности ГЗ субмикроструктурной структуры определяется свойствами материала, методом и режимом получения. Поэтому наблюдаемый разброс значений D_{GB} при одной и той же температуре в различных экспериментах может быть связан с различной степенью неравновесности ГЗ [37].

Несмотря на большой объем накопленной экспериментальной информации о зернограницной диффузии и контролируемых ею диффузионных процессах в материалах со средним размером зерен менее 100 нм, этих данных оказалось не достаточно для однозначного ответа на вопрос: существуют ли принципиальные различия в параметрах диффузии по ГЗ в СМК-, НК- и крупнокристаллических состояниях. Обойти эти проблемы позволил компьютерный эксперимент на примере молекулярно-динамического моделирования нанокристаллической меди, позволяющий устанавливать достоверную информацию о параметрах зернограницной диффузии.

На рис. 4 представлены результаты анализа молекулярно-динамического моделирования НК-меди и диффузионных экспериментов в высококristаллической меди, проведенных для пересекающихся интервалов температур. Из рисунка видно очень хорошее согласие характеристик диффузии, полученных в независимых подходах. Это свидетельствует, во-первых, о совпадении характеристик диффузии по ГЗ в НК- и крупнокристаллической меди при высоких температурах; во-вторых, подтверждает надежность как данных компьютерного моделирования, так и результатов диффузионных экспериментов, полученных в [47].

Прямое моделирование на атомном уровне диффузионных процессов в СМК-материалах, полученных воз-

действием пластической деформации, невозможно из-за сложности их атомной структуры и относительно большого размера зерен. Однако методы компьютерного моделирования на атомном уровне позволяют устанавливать общие закономерности в изменении характеристик ГЗ с увеличением избыточного объема δV , связанного с ГЗ, из исследований модельных бикристаллов. Установление подобных зависимостей дает возможность интерполяции результатов моделирования на случай СМК-материалов с использованием экспериментальных значений избыточных объемов δV в этих материалах. Данный подход был реализован в работе [31] для оценки соотношения между коэффициентами ЗГ диффузии в СМК-материалах, полученных ИПД, и без таковой обработки. Оценки из косвенных измерений коэффициентов диффузии и из результатов компьютерного моделирования на атомном уровне [31] подтверждают данные прямых измерений о том, что в СМК-состоянии эффективные коэффициенты диффузии на несколько порядков величины превышают соответствующие для крупнозернистого состояния. Здесь следует отметить, что увеличение диффузионной подвижности атомов в ГЗ СМК-материалов напрямую связано с увеличением энергии ГЗ в этих материалах, тогда как в НК-материалах, полученных, например, компактированием, энергии ГЗ зерен совпадают с таковыми в крупнокристаллическом состоянии [48, 49]. Это согласуется с равенствами диффузионных характеристик ГЗ в НК- и крупнокристаллическом состояниях. По этой причине в НК-материалах, полученных компактированием, увеличение эффективных коэффициентов диффузии, по-видимому, может быть связано только с влиянием тройных стыков. Доля атомов, принадлежащих тройным

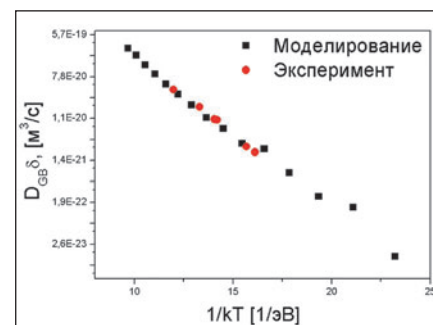


РИСУНОК 4 | Рассчитанные и экспериментальные значения параметров зависимости Аррениуса D_{GB} от температуры для высококristаллической меди

стыкам, увеличивается с уменьшением среднего размера зерна.

В итоге анализ результатов имеющихся диффузионных экспериментов и компьютерного моделирования показывает, что особенностью протекания диффузии в субмикросталлических материалах, полученных воздействием пластической деформации, в сравнении с нанокристаллическими металлами, полученными компактированием, и крупнокристаллическими металлами, прежде всего, является повышенная диффузионная проницаемость границ зерен, что связано с их неравновесным состоянием, формируемым в процессе интенсивной пластической деформации. В отсутствии указанного структурного состояния зависимость коэффициентов диффузии по границам зерен от их среднего размера отсутствует.

В НС-титане большая доля атомов находится в ГЗ, что обуславливает значительное влияние диффузии по границам зерен на эволюцию и стабильность микроструктуры этого материала, особенно в процессе пластической деформации, когда, как обсуждалось выше, диффузионная проницаемость ГЗ повышена. Кроме процесса выделения дисперсных фаз, имеющих определяющее значение для закрепления ГЗ, диффузия по границам зерен переносит избыточный объем, образующийся в результате пластической деформации, к его эффективному стоку — тройным стыкам. Это снижает накопление микропор и тем самым уменьшает их влияние на деградацию механических свойств НС-титана и его сплавов. Проведенные исследования диффузии по границам зерен в титане методами компьютерного моделирования к настоящему времени ограничены рассмотрением только отдельных границ зерен [50]. Можно ожидать, что применение методов исследования диффузии нанокристаллического состояния, обсуждаемое выше на примере меди, позволит в будущем установить характеристики диффузии по границам зерен и тройным стыкам также и в НК-титане.

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЙ В ТИТАНЕ

Проведенные в 80-е и 90-е годы прошлого века фундаментальные исследования закономерностей формирования ячеистых и фрагментированных структур с образованием большеугловых границ зерен в ходе развитой (большой) пластической деформации при обычных или повышенных температурах [51–55] во многом определили про-

гресс в разработке современных методов получения СМК- и НС-металлов и сплавов воздействием пластическими деформациями [27, 46, 56–58].

К настоящему времени разработан ряд методов получения СМК- и НС-металлов и сплавов воздействием пластической деформацией. Использование этих методов позволяет сформировать субмикро- или наноструктуру в объемных металлических образцах и заготовках путем значительных деформаций под давлением в условиях обычных или повышенных температур. Например, в результате холодной или теплой прокатки или вытяжки, максимальная степень деформации при которых ограничена ресурсом пластичности материала, можно существенно измельчить структуру. Однако такие структуры представляют собой преимущественно зеренно-субзеренную смесь, где основную долю границ представляют границы ячеек и дислокационные субграницы с малоугловыми разориентировками. В то же время при обработке давлением с большими степенями деформации можно сформировать ультрамелкозернистую структуру с размерами зерен порядка нескольких десятых долей микрона. Поэтому для формирования субмикро- и наноструктур в объемных образцах необходимо использование специальных схем деформирования, позволяющих достичь больших пластических деформаций без разрушения материалов (со степенью истинной накопленной деформации $\epsilon > 10$) при умеренных температурах. При этом необходимо использование специально разрабатываемых оптимальных режимов пластической деформации. Для реализации этих принципов в последнее десяти-

летие были использованы известные и развиты новые специальные схемы механического деформирования, такие как кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование (РКУП), непрерывное равноканальное угловое прессование (РКУП-conform), равноканальное многоугловое прессование, прессование с многократной сменой оси деформации, винтовая экструзия, пакетная гидроэкструзия, многократная сварка прокаткой и др. Большинство прикладных и фундаментальных результатов по формированию СМК- и НС-состояний в объемных образцах металлов и сплавов, в т.ч. интерметаллидов, было получено с использованием трех из указанных выше методов: кручение под высоким давлением, равноканальное угловое прессование и прессование с многократной сменой оси деформирования [27, 57].

Кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование (РКУП) относятся к т.н. методам интенсивной пластической деформации (ИПД), т.к. за один технологический цикл при такой обработке достигается степень истинной деформации $\epsilon > 1$. Конструкция установки кручения под высоким давлением является развитием известной идеи наковальни Бриджмена [59]: образец, помещенный между двумя пуансонами, сжимается под приложенным давлением (P) величиной в несколько ГПа. При этом нижний пуансон вращается, и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом (рис. 5а). Этот метод был использован для исследований особенностей фазовых превращений в условиях интенсивных деформаций [60, 61] и особенно-

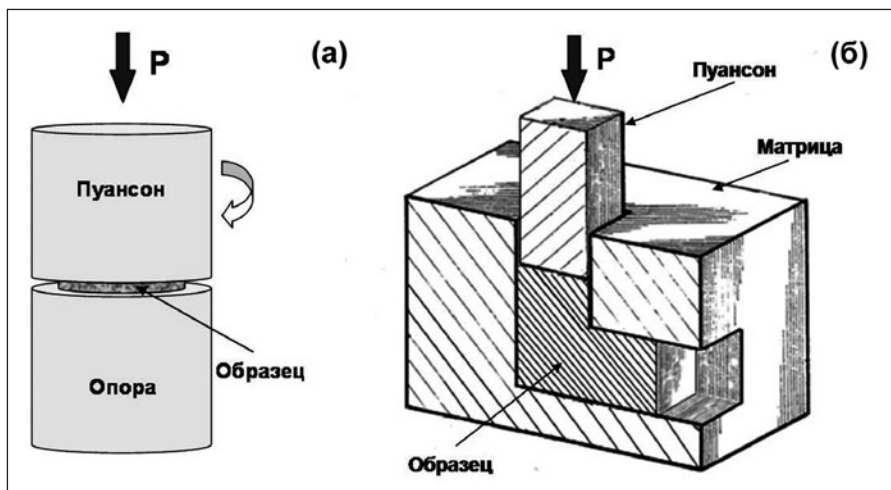


РИСУНОК 5 | а — интенсивная пластическая деформация кручением под высоким давлением; б — интенсивная пластическая деформация равноканальным угловым прессованием

стей эволюции структуры после такого воздействия. Было также обнаружено формирование субмикро- и наноструктур с неравновесными большеугловыми границами зерен [62]. Это позволило рассматривать данный метод как новый способ получения наноструктурных материалов. С использованием данного метода удается получить «истинное» наноструктурное состояние с размером зерен менее 100 нм, однако в образцах с небольшими геометрическими размерами (диаметром 10–20 мм и толщиной 0.2–0.5 мм).

Метод РКУП, реализующий деформацию массивных образцов простым сдвигом, был разработан в 70-х годах прошлого века, для того чтобы подвергать материалы большим пластическим деформациям без изменения поперечного сечения образцов с целью их повторного деформирования [63]. В начале 90-х годов данный способ был развит и впервые применен (как метод интенсивной пластической деформации) для получения структур с субмикронным и нанометрическим размером зерен [27, 57]. Принцип РКУП основан на том, что заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом $\varphi = 90^\circ$ или другими углами.

Процесс РКУП получил наибольшее распространение как метод формирования СМК- и НС-состояний. Однако с практической точки зрения данный метод является трудо- и ресурсозатратным (высокая стоимость материала и сложная конструкция оснастки), а также малоэффективным при масштабировании процесса для получения длинномерных заготовок. В связи с этим проводятся работы по его усовершенствованию [64, 65].

Метод всестороннего прессования или прессование с многократной сменой оси деформации был предложен для формирования субмикро- и наноструктурного состояний в массивных образцах титановых сплавов [66–68].

Всестороннее прессование основано на использовании многократного повторения операций свободнойковки: осадка-протяжка со сменой оси прилагаемого деформирующего усилия [27]. При использовании данной технологической схемы однородность деформации по образцу, как правило, ниже по сравнению с РКУП или кручением под высоким давлением. Однако данный способ воздействия большими пластическими деформациями позволяет получать СМК- и НС-состояние

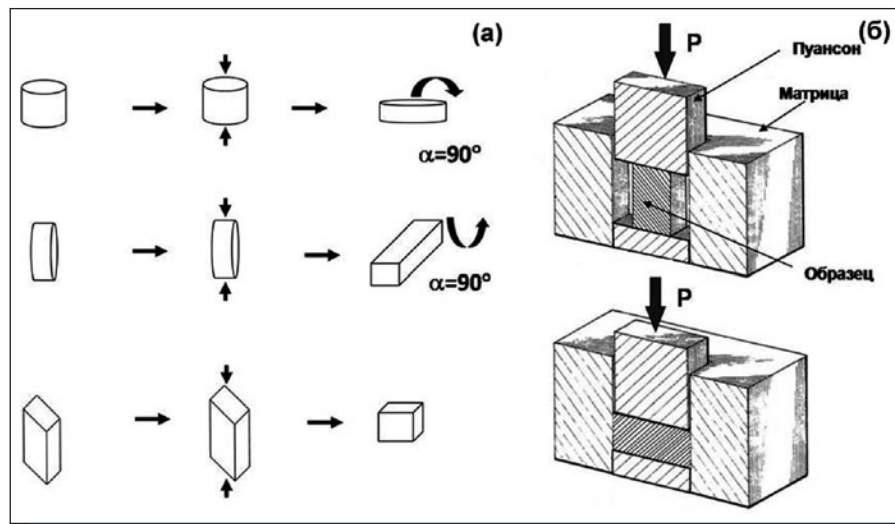


РИСУНОК 6 | а – схема свободного всестороннего прессования со сменой оси деформации; б – схема всестороннего прессования со сменой оси деформации с использованием пресс-формы

в достаточно хрупких материалах, поскольку первые циклы обработки давлением проводят при повышенных температурах, когда достаточно небольших удельных нагрузок на прессовую оснастку. При последующих циклах деформирование осуществляют при поэтапном понижении температуры. Такая схема деформирования позволяет уменьшать размер зерен на каждом этапе без трещинообразования, поскольку пластичность материала, как правило, увеличивается с уменьшением размера зерен. По крайней мере это правило соблюдается для интервалов деформирования при умеренных и повышенных температурах. Использование данного метода позволяет реализовать указанный процесс для получения образцов больших размеров.

Недостатком данного способа является то, что коэффициент использования материала не превышает 60–80 %. Для его повышения в [69] предложено использование штамповой оснастки (рис. 6). При такой схеме деформирования указанная величина достигает 95–98 %.

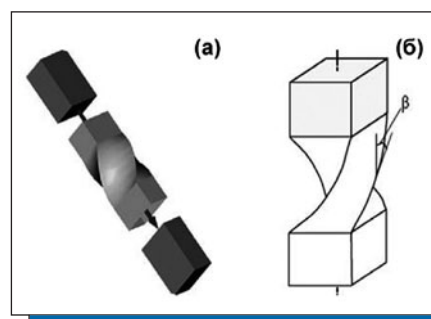


РИСУНОК 7 | Схемы а – винтовой экструзии, б – винтового канала при винтовой экструзии

Идея использования винтовой схемы деформирования для формирования наноструктурного состояния была предложена в [70] и реализована в виде *винтовой экструзии*. Суть данного метода состоит в том, что призматическую заготовку продавливают через матрицу с винтовым каналом (рис. 7). Угол β наклона винтовой линии к направлению оси экструзии изменяется по высоте матрицы, причем на ее начальном и конечном участках он равен нулю. Особенности геометрии канала матрицы приводят к тому, что при выдавливании через нее сохраняется идентичность начальной и конечной форм и размеров обрабатываемой заготовки, а это, в свою очередь, позволяет осуществлять многократную экструзию с целью накопления больших степеней пластической деформации. К сожалению, этот метод имеет те же недостатки, что и РКУП. Прежде всего это сложная форма оснастки, высокие трудозатраты и трудности в получении длинномерных заготовок.

Известен еще один тип методов получения НС-материалов – это пакетная гидроэкструзия и многократная сварка прокаткой, основанные на использовании диффузионной сварки при деформации (рис. 8) [71–73]. Принцип реализации этих методов состоит в первоначальной сборке пакетов из определенного числа пластин и вакуумной прокатке (экструзии) при высокой температуре и последующей холодной прокатке или экструзии для накопления больших пластических деформаций при утонении до толщины, равной толщине одной исходной пластины, составляющей исходный композит. Использование таких методов позволяет получать новые

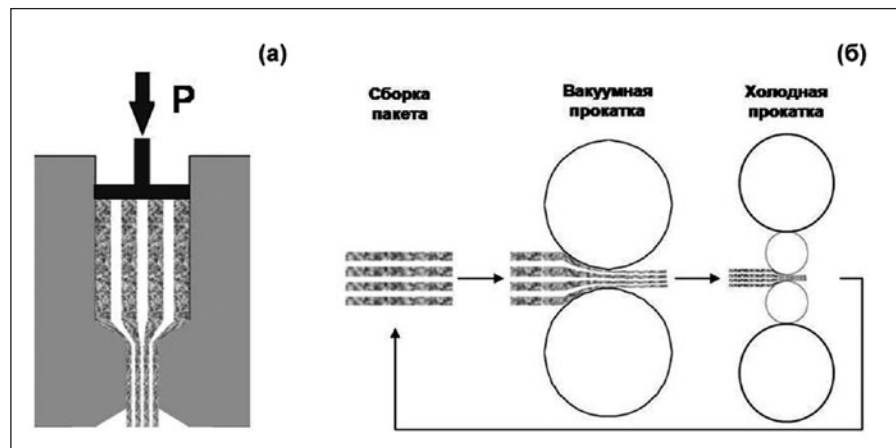


РИСУНОК 8 | Схемы а – пакетной гидроэкструзии, б – многократной сварки прокаткой

конструкционные и функциональные материалы, состоящие из разнородных металлов и сплавов, например наноламинаты [73].

Таким образом, разработанные в последние десятилетия методы обработки воздействием пластической деформации в основном базируются на идее сохранения формы модельного образца при накоплении большой пластической деформации.

Освоение результатов научно-исследовательских работ, посвященных проблеме достижения предельного измельчения зерен в металлических материалах с использованием воздействия пластической деформацией, столкнулось с серьезными трудностями, связанными со стоимостью обработки и производительностью процесса. Кроме этого, возникли трудности при дальнейшем переделе наноструктурированных полуфабрикатов до требуемой номенклатуры промышленного сортамента (листы, прутки и т.п.) при условии сохранения наноструктуры, т.е. без нагревов до повышенных температур. В связи с этим авторы многих технологических работ вернулись к поиску классических методов обработки металлов давлением, которые можно было бы использовать для формирования наноструктуры. Прежде всего были проанализированы возможности т.н. «конформ» процесса [74], представляющего процесс «намотывания» за счет сил трения прутка на барабан прокатного стана с последующей экструзией. Этот процесс упростили до случая равных каналов (равных сечений входящего и исходящего прутка) с угловой деформацией (экструзией под углом 90° к направлению движения прутка по окружности), получив таким образом «РКУ-Конформ» [65]. При этом, однако, были потеряны

универсальность и адаптивность РКУ-прессования, но появилась возможность получения длинномерного прутка. При этом сохранились другие трудности: сложность в аппаратном исполнении, стоимость и износ оснастки.

Особенно актуальна проблема экономичности и производительности методов обработки воздействием пластической деформации в тех случаях, когда необходимо получать образцы

промышленного сортамента. Одним из примеров этого является получение СМК- и НС-нелегированного титана технической чистоты для использования в медицине.

Несмотря на многочисленные проведенные ранее работы по формированию субмикро- и наноструктуры в сплаве ВТ1-0 различными методами, малозатратное и высокопроизводительное малотоннажное производство сплава ВТ1-0 в СМК- и НС-состояниях в работах автора с сотрудниками удалось реализовать именно с применением традиционных методов обработки металлов давлением. Было использовано сочетание радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокаток, адаптированных ранее для прокатки труднодеформируемых сплавов на основе вольфрама и молибдена [74]. Эти методы являются широко распространенными и детально изученными [75–77]. Однако они не рассматривались ранее в материаловедческой литературе с точки зрения определения оптимальных траекторий и температурно-скоростных интервалов деформации, последовательности использования этих методов к задаче целенаправленного создания и после-

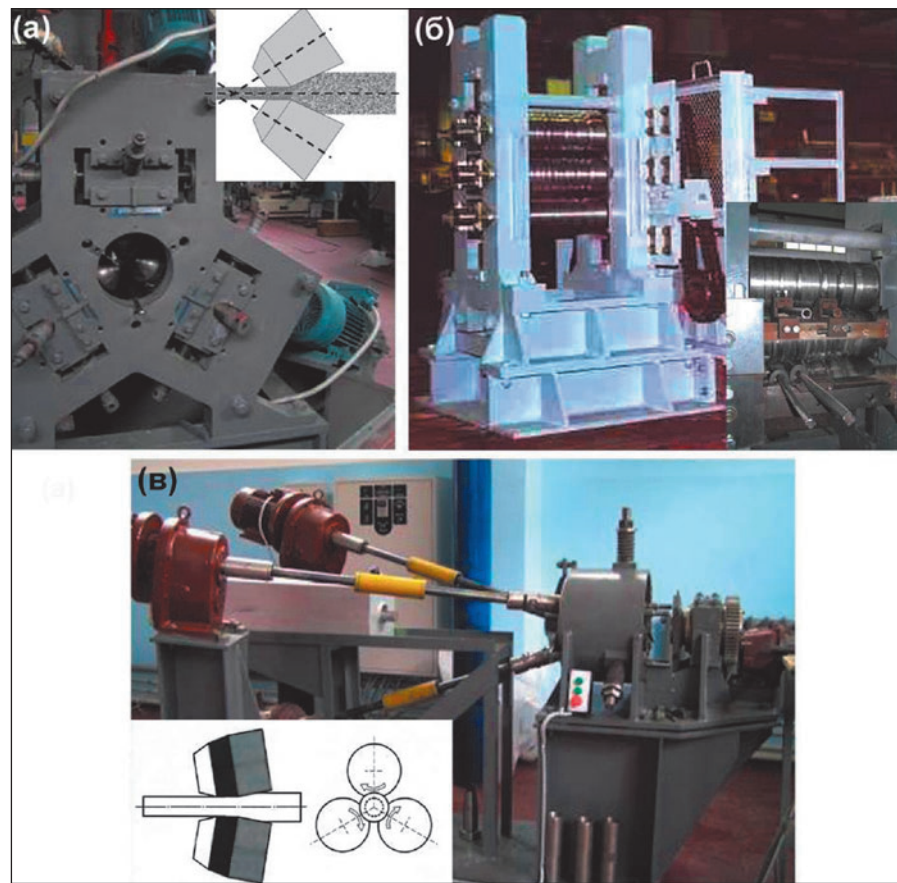


РИСУНОК 9 | а – стан винтовой прокатки МИСИС-10, б – стан сортовой прокатки ТРИО-450, в – стан радиально-сдвиговой прокатки РСП14-40

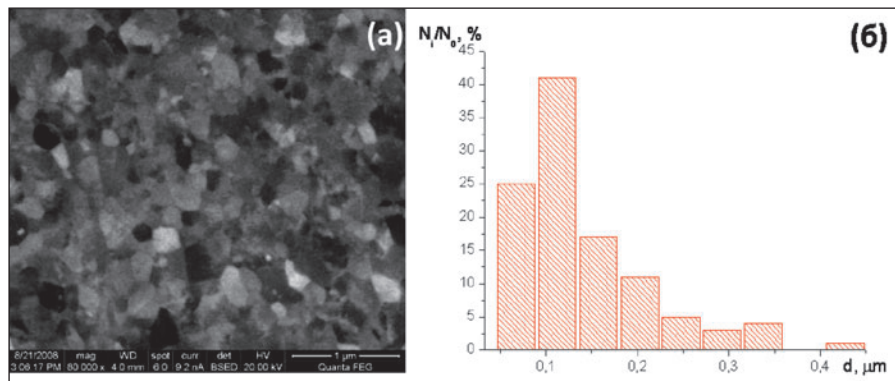


РИСУНОК 10 | а – типичная субмикроструктурная структура и б – гистограмма распределения зерен по размерам титана ВТ1-0, обработанного сочетанием радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокатки. (N_i – число зерен i -го интервала, N_0 – общее число зерен)

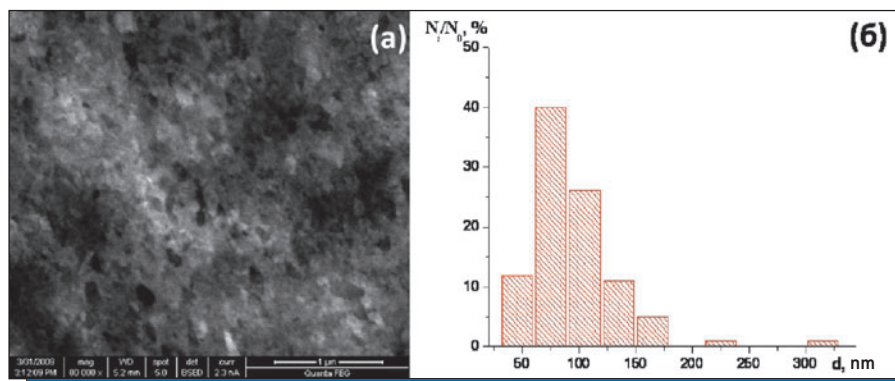


РИСУНОК 11 | а – микроструктура и б – гистограмма распределения по размерам зерен титана ВТ1-0, обработанного в предельно допустимых температурно-скоростных условиях деформирования при сочетании радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокатки (N_i – число зерен i -го интервала, N_0 – общее число зерен)

дующего устранения неоднородности проработки сечений полуфабрикатов при получении субмикроструктурного и наноструктурного состояний в пластинах или прутках относительно небольшого размера, например для сплавов на основе титана.

Использование станов для радиально-сдвиговой и винтовой прокатки актуально еще и потому, что продуктом деформационной обработки является прутки с высокой точностью геометрических размеров. Такие станы унифицированы для выпуска прутка любого диаметра из заготовок достаточно широкого диапазона. Применение указанных методов прокатки основано на использовании трехвалковых станов с грибовидными или чашевидными валками (рис. 9) [74, 75], позволяющими реализовать большие степени деформации за один проход (с коэффициентом вытяжки 1.2–5.0). Кроме того, при винтовой прокатке реализуется схема напряженного состояния, близкая к всестороннему сжатию с большими сдвиговыми деформациями. Наиболее интенсивные сдвиговые деформации локализуются в зоне пересечения линий скольжения

металла – кольцевой зоне поперечного сечения, характерной для трехвалковой схемы. Использование такой схемы позволяет вести процесс с большим коэффициентом вытяжки за проход и обрабатывать труднодеформируемые материалы [74].

Одним из традиционно «негативных» факторов влияния винтовой прокатки на структуру материалов считается т.н. «разрыхление» центральной зоны прутка, составляющей до 20 % поперечного сечения материала. Исследования структуры этой зоны и расчеты течения материала показали, что в центре прутка имеет место деформация простого растяжения, приводящая к строчечной

структуре и в критических условиях к образованию пор и разрывов металла [74]. Однако образование пор и полоостей происходит только при больших (более некоторой критической величины) степенях деформации за один проход. Подбор рациональных режимов (траекторий и температурно-скоростных интервалов) деформации индивидуален для каждого конкретного материала и его промежуточной структуры и позволяет не только успешно реализовать формообразование без развития внутренних и внешних дефектов полуфабриката, но и использовать преимущества винтовой прокатки по проработке структуры за счет реализации интенсивной сдвиговой компоненты деформации [78]. Это успешно используется в металлургическом производстве сортового проката, в т.ч. титановых сплавов [75]. В наших работах удалось путем сочетания радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокатки получать однородную, глобулярную субмикроструктурную структуру со средним размером зерна ~150 нм (рис. 10) в прутках малого диаметра (6–8 мм) из титана технической чистоты (сплав ВТ1-0) с высоким уровнем механических свойств (табл. 1). Размеры элементов структуры в таком титане изменяются, как правило, в пределах от 0.05 до 0.5 мкм (доля наноразмерных зерен ~ 35 %). Обсуждаемый метод обработки при использовании специальных режимов деформации позволяет получить более однородную наноструктуру, в которой размеры структурных элементов лежат в пределах от 30 до 300 нм, а средний размер составляет 90 нм (рис. 11), при этом доля зерен размером менее 100 нм составляет 64 %.

Предел прочности при растяжении технически чистого титана ВТ1-0 в наноструктурном состоянии, полученном сочетанием радиально-сдвиговой, винтовой и сортовой прокатки, как видно из табл. 1, соответствует титановому сплаву ВТ6. Наиболее интересные результаты были получены при испытании на кручение готовых имплантатов – винтов для остеосин-

ТАБЛИЦА 1 | Механические свойства титановых сплавов, используемых в медицине

	Grade-4*	BT1-0**	BT1-0 наноструктурное состояние	BT6**
Предел прочности, МПа	700	460	950	970
Пластичность, %	28	27	18	17

* Производитель Perryman Co., г. Хаустон, США.

** Производитель ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», г. Верхняя Салда, РФ.

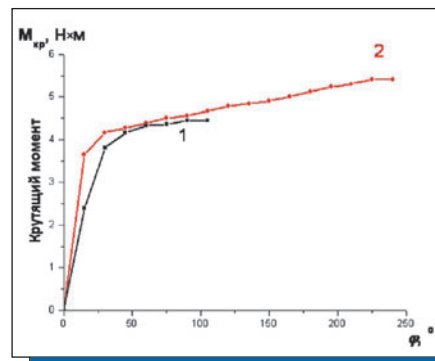


РИСУНОК 12 | Зависимость крутящего момента от угла поворота при испытаниях на кручение винтов для остеосинтеза диаметром 4,5 мм. Кривая 1 – сплав VT16 в крупнозернистом состоянии. Кривая 2 – технически чистый титан VT1-0 в наноструктурном состоянии

теза. На рис. 12 представлены зависимости крутящего момента от угла поворота при испытаниях на кручение винтов для остеосинтеза диаметром 4,5 мм, изготовленных из сплава VT16 (сплав системы Ti-Al-V-Mo-Zr), и рассматриваемого выше наноструктурного титана VT1-0. Согласно результатам испытаний, винты из НС-сплава VT1-0 по прочности не уступают соответствующим из сплава VT16. При этом винты из наноструктурированного титана демонстрируют чрезвычайно высокую пластичность (максимальный угол до разрушения при кручении). Ресурс пластичности НС-титана является важнейшим показателем надежности винтов из такого материала, т.к. в условиях реальной медицинской операции по протезированию разрушение винтов из обычного титанового сплава иногда происходит уже непосредственно при монтаже конструкции. Проведенные ранее испытания на мало- и многоцикловую усталость показали, что субмикрокристаллический и наноструктурный сплав VT1-0 имеет сопротивление усталости на уровне легированного сплава VT6 [27]. Полученные в последнее время данные показывают, что чистый СМК-титан имеет достаточно высокое сопротивление усталости, в т.ч. на образцах с надрезом [79]. Полученные результаты позволяют рассматривать наноструктурный титан VT1-0 в качестве замены сплавов VT6 и VT16, а также для импортозамещения зарубежного сплава Grade-4, применяющегося в стоматологии.

Известно, что полуфабрикаты с субмикрокристаллической структурой, полученные воздействием интенсивной пластической деформации при умеренных температурах, характеризуются

высокими внутренними напряжениями, источниками которых являются границы зерен деформационного происхождения, дислокации и дислокационные субграницы. Наличие таких напряжений может приводить к короблению изделий и является серьезным препятствием для их использования в медицине. Наиболее простым способом снятия внутренних напряжений в металлическом полуфабрикате является нагрев и выдержка при определенной температуре. Эффективность отжига возрастает с увеличением температуры, однако для СМК- и НС-титана возможно проведение отжигов только при температурах ниже начала процессов рекристаллизации.

На рис. 13 показано, что в деформированном состоянии технически чистый титан VT1-0 характеризуется высокими остаточными напряжениями первого рода, которые значительно уменьшаются в результате отжигов при $T \sim 350\text{--}370^\circ\text{C}$. Такой отжиг не только не приводит к уменьшению механических свойств (на примере микротвердости), но и, по-видимому, за счет процессов старения (этот эффект ранее обсуждался в [32]) происходит некоторое упрочнение. В [32] показано, что обсуждае-

мый эффект связан с выделениями частиц типа микрокарбидов с упорядоченным расположением слоев Ti-C.

К настоящему времени разработанные на основе описанных выше методов малозатратные и высокопроизводительные технологические процессы получения фасонных профилей и круглых прутков из титана VT1-0 с нано- и субмикрокристаллической структурой использованы в технологии получения опытно-промышленных партий материалов для медицинских имплантатов в рамках реализации заданий Комплексного проекта ФЦП по теме «Разработка опытно-промышленных технологий получения нового поколения медицинских имплантатов на основе титановых сплавов», которые, как отмечалось выше, к настоящему времени успешно прошли клинические испытания (рис. 14).

В настоящее время, в т.ч. в рамках указанного выше Комплексного проекта, проводятся работы по развитию методов формирования кальций-фосфатных покрытий на субмикрокристаллическом и наноструктурном титане и его сплавах в нескольких научно-исследовательских организациях России [80, 81]. С этой целью разработаны методы синтеза

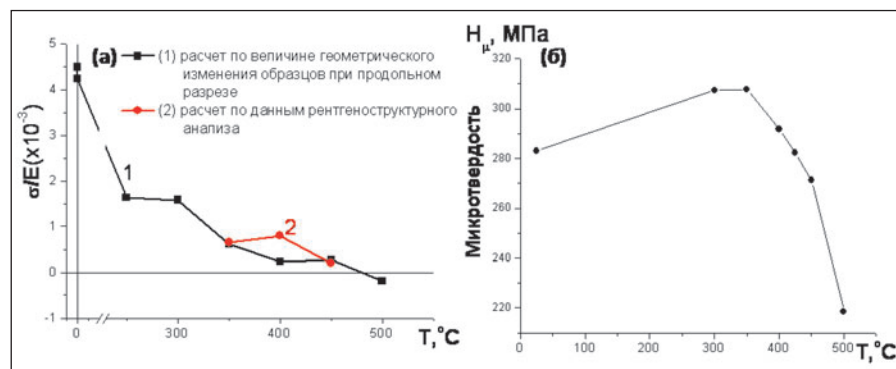


РИСУНОК 13 | а – зависимости величины остаточных напряжений от температуры отжига, рассчитанные по величине геометрического изменения образцов при продольном резе (кривая 1) и по данным рентгеноструктурного анализа (кривая 2); б – значение микротвердости

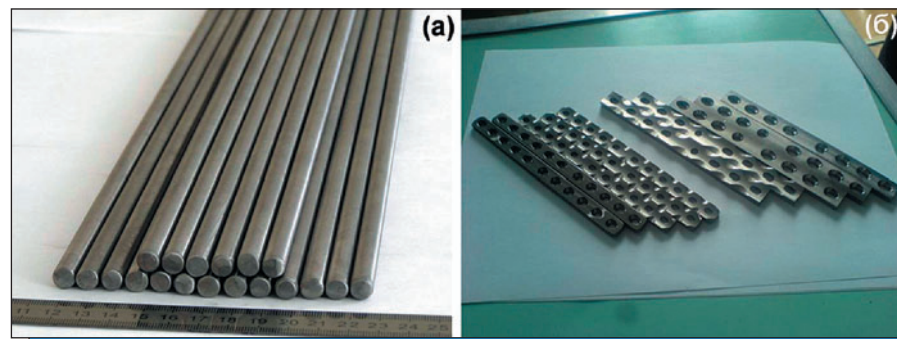


РИСУНОК 14 | а – опытная партия прутков субмикрокристаллического технического титана VT1-0 для изготовления медицинских имплантатов; б – опытная партия пластин для травматологии, изготовленная из субмикрокристаллического технического титана VT1-0

нанокристаллического гидроксилатапата и электролитов на его основе [82, 83]. В настоящее время композиционные биопокртия, разрабатываемые в Центре наноструктурных материалов и нанотехнологий Белгородского государственного университета, наносимые на наноструктурный титан методом микродугового оксидирования, в растворах с содержанием наногидроксилатапата успешно прошли первичный скрининг (оценку острой цитотоксичности и матриксных свойств поверхности) в ФГУ Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П.А. Герцена. Исследования лабораторной физиологии адаптационных процессов БелГУ *in vivo* показали, что биопокртия при оперативном вмешательстве не вызывают реакций отторжения в живом организме. Об этом свидетельствует отсутствие активации иммунной системы, демонстрируемое данными по определению концентрации С-реактивного белка и интерлейкина 1 β в плазме крови животных после имплантации. Полученные результаты позволяют рекомендовать имплантаты на основе СМК- и НС-титана с микродуговыми кальций-фосфатными биоактивными покрытиями для проведения клинических испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ основных подходов к созданию современных функциональных материалов для медицинских имплантатов. Рассмотрены принци-

пы выбора материалов по критериям их биохимической и биомеханической совместимости, функциональности и технологичности. Одним из наиболее перспективных и распространенных материалов имплантатов для травматологии, ортопедии и стоматологии являются титановые сплавы. Оптимальным вариантом сохранения высокой биохимической совместимости при повышении комплекса механических свойств до соответствующего уровню легированных высокопрочных титановых сплавов является формирование субмикрокристаллического или наноструктурного состояний в титане технической чистоты, не содержащем вредных для живого организма легирующих элементов. Перспектива его использования в качестве материала для медицинских имплантатов обоснована достигнутым в настоящее время требуемым уровнем служебных характеристик.

Проведен анализ результатов экспериментальных и теоретических исследований особенностей диффузии по межзеренным областям, и выявлена роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании и эволюции субмикрокристаллического и наноструктурного состояний. Обосновывается эффективность компьютерного моделирования на атомном уровне в установлении зависимости характеристик диффузии по межзеренным областям от среднего размера зерен и структурного состояния внутренних границ раздела.

Рассмотрены современные методы формирования субмикрокристаллических и наноструктурных состояний в металлах и сплавах, полученных с использованием воздействия пластической деформацией. Показано, что необходимый для серийного производства медицинских имплантатов и инструмента промышленный сортмент титана и титановых сплавов можно получать с использованием разработанных в последние годы малозатратных, высокопроизводительных технологических способов обработки металлов давлением, которые включают радиально-сдвиговую и винтовую прокатки в сочетании с традиционными методами механо-термической обработки.

Обсуждается метод микродугового нанесения покрытий с применением электролитов с добавлением наногидроксилатапата (с размером кристаллов менее 100 нм) для формирования на поверхности медицинских имплантатов нанокристаллических биоактивных покрытий. ■

*Автор благодарит сотрудников
Центра наноструктурных материалов
и нанотехнологий Белгородского
государственного университета
А.Г. Липницкого, М.Б. Иванова,
Е.В. Голосова за предоставление
использованных в обзоре материалов
и за участие в его составлении
и оформлении.*

*Работа поддержана ФЦП
(госконтракты № 02.523.11.3007 и
02.513.11.3402) и РФФИ
(грант № 09-02-00857-а).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. М.: Техносфера, 2007. С. 304.
- Эппле Матиас. Биоматериалы и биоминерализация. Перевод с немецкого под ред. В.Ф. Пичугина, Ю.П. Шаркеева, И.А. Хлусова. Томск: издательство «Ветер», 2007.
- Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. // Радиационно-химические методы создания защитных покрытий и композиционных материалов с использованием фторполимеров. Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 3. С. 393–400.
- Kolobov Yu.R., Karlov A.V., Bushnev I.S., Sagymbaev E.E., Untersuchung von Struktur und Phasenzustand und Mechanischen Eigenschaften der bioinerten und bioactiven Schichten auf titanlegierungen für Traumatologie und Orthopedie. Biomedizinische Technik. 1996. B. 41 erg. 1. P. 417.
- Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005.
- Третьяков Ю.Д., Соин А.В., Кузнецов А.В., Пулькин М.Н., Вересов А.Г., Путляев В.И. // Кальций-фосфатные биоматериалы: путь к биоактивности пролегает через анионную модификацию химического состава. Технологии живых систем. 2005. Т. 2. № 1. С. 11–17.
- Калита В.И. // Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах. Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28–45.
- Понтер В.Э., Дамбаев Г.Е., Сисолятин П.Г. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. Изд. ТГУ, 1998.
- Mirgasiov M.Z., Gyunter V.E., Itin V.I. Superelastic implants and device of shape memory alloys in dentistry. Quintessenz Verlags-GmbH. 1993.
- Shtansky D.V., Glushankova N.A., Sheveiko A.N., Kharitnova M.A., Moizhess T.G., Levashov E.A., Rossi F. // Design, characterization and testing of TiC-based multicomponent coatings for load-bearing biomedical applications. Biomaterials. 2005. V. 26. P. 2909–24.
- Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Карпов В.Н. Применение материалов на основе титана и его сплавов для изготовления медицинских имплантатов. Металлы. 2002. № 3. С. 97–104.
- Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М., Блинов Е.В., Карпов В.Н. Новый высокопрочный коррозионно-стойкий сплав для хирургических инструментов. Альманах клинической медицины. 2008. Т. 17. № 2. С. 92–95.
- Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968.
- Бранков Г. Основы биомеханики. М.: Мир, 1981.
- Кнетс И.В., Ифафрод Г.О., Саулгозис Ю.Ж. Деформирование и разрушение твердых биологических тканей. Рига: Зинатне, 1980.
- Mitsuo Niinomi. // Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2008. V. 1. P. 30–42.
- Long M., Rack H.J. // Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective. Biomaterials. 1998. V. 19. P. 1621–39.
- Thull R. // Naturwissenschaftliche Aspekte von Werkstoffen in der Medizin (Естественно-научные аспекты материалов в медицине). Naturwissenschaften. 1994. № 81. S. 481–488.
- Itin V.I., Naiborodenko Yu.S. High-temperature synthesis of intermetallic compounds. Tomsk: Tomsk State Univ, 1989.
- Понтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992.
- Itin V.I., Gyunter V.E., Shabalovskaya S.A., Sachdeva R. h.C. // Mechanical properties and shape memory of Porous Nitinol. Materials Characterization. 1994. V. 32. № 3. P. 179–189.
- Yoshimitsu Okazaki, Sethumadhvan Rao, Yoshimasa Ito, Tetsuya Tateishi. // Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. Biomaterials. 1998. № 19. P.1197–1215.
- Mishra A.K., Davidson J.A., Poggie R.A., Kovacs P., Fitzgerald T.J. // Mechanical and tribological properties and biocompatibility of diffusion hardened Titanium-13Nb-13Zr. New titanium and its alloys: the material and biological issues. ASTM STP 1272. In: Brown S.A., Lemons J.E., editors. American Society for Testing and Materials. 1996. P. 96–113.
- Zardiackas L.D., Mitchell D.W., Disegi J.A. // Characterization of Titanium-15Mo Beta titanium alloy for orthopedic implant applications. New titanium and its alloys: the material and biological issues. ASTM STP 1272. In: Brown S.A., Lemons J.E., editors. American Society for Testing and Materials. 1996. P. 60–75.
- Khan M.A., Williams R.L., Williams D.F. // Conjoint corrosion and wear in titanium alloys. Biomaterials. 1999. V. 20. P. 765–772.

26. Zhou T., Aindow M., Alpay S.P., Blackburn M.J., Wu M.H. // Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy. Scripta Materialia. 2004. V. 50. P. 343–348.
27. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов // Новосибирск: НАУКА, 2001.
28. Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Вершинина Т.Н. // Структура и механические свойства ультрамелкозернистого титанового сплава ВТ6 после термомеханической обработки в сочетании с обратимым легированием водородом. Титан. 2006. Т. 19. № 2. С. 60–62.
29. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Гирсова Н.В. и др. Патент РФ № 2243835 «Способ получения высокопрочной фольги из титана». 17.07.2003.
30. Kolobov Yu.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov M.B., Zhilyaev A.P., and Valiev R.Z. // Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel. Scripta Materialia. 2001. V. 44. № 6. P. 873–878.
31. Колобов Ю.Р., Раточка И.В., Иванов К.В., Липницкий А.Г. // Закономерности диффузионно-контролируемых процессов в обычных и ультрамелкозернистых металлических поликристаллах. Известия вузов. Физика. 2004. № 8. С. 49–64.
32. Колобов Ю.Р., Кашин О.А., Сагымбаев Е.Е., Дударев Е.Ф., Бушнев Л.С., Грабовецкая Г.П., Почивалова Г.П., Гирсова Н.В., Столяров В.В. // Структура, механические и электрохимические свойства ультрамелкозернистого титана. Изв. вузов. Физика. 2000. № 1. С. 77–85.
33. Колобов Ю.Р., Дударев Е.Ф., Кашин О.А. и др. Патент РФ № 2251588 «Способ получения ультрамелкозернистых титановых заготовок». 03.06.2003.
34. Кашин О.А., Дударев Е.Ф., Колобов Ю.Р. и др. // Эволюция структуры и механических свойств наноструктурного титана при термомеханических обработках. Материаловедение. 2003. № 3. С. 25–30.
35. Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Дударев Е.Ф., Иванов К.В. // Получение, структура и механические свойства объемных наноструктурных композиционных материалов для медицины и техники. Вопросы материаловедения. 2004. № 1 (37). С. 56–63.
36. Chen Y., Schuh Chr. // Contribution of triple junctions to the diffusion anomaly in nanocrystalline materials. Scripta Materialia. 2007. № 57. P. 253–256.
37. Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Неласов И.В., Грабовецкая Г.П. // Исследования и компьютерное моделирование процесса межзеренной диффузии в субмикронно- и нанокристаллических металлах. Известия вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 4 (апрель). С. 47–60.
38. Bokstein B., Ivanov M., Kolobov Yu., Ostovsky A. // Grain Boundary Diffusion in Co CMK oxidized Nanomaterials. Stress Effect On Grain Boundary Diffusion. In Nanodiffusion. Diffusion in Nanostructured Materials. Editor D.L.Beke. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2004. V. 19. P. 69–107.
39. Wurschum R., Kubler A., Gruss S. et al. // Tracer diffusion and crystalline growth in ultra-fine grained Pd prepared by severe plastic deformation. Annales de Chimie. 1996. V. 21. № 6–7. P. 471–482.
40. Грабовецкая Г.П., Раточка И.В., Колобов Ю.Р., Пучкарева Л.Н. // Сравнительные исследования зернограничной диффузии меди в субмикронно- и крупнокристаллическом никеле. ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 112–116.
41. Tanimoto H., Farber P., Wurschum R. et al. // Self-diffusion in high-density nanocrystalline Fe. Nanostructured Materials. 1999. V. 12. P. 681–684.
42. Tanimoto H., Pasquini L., Prummer R. et al. // Self-diffusion and magnetic properties in explosion densities nanocrystalline Fe. Scripta Materialia. 2000. V. 42. № 10. P. 961–966.
43. Kolobov Y.R., Grabovetskaya G.P., Ivanov K.V. et al. // Grain boundary diffusion and creep of UFG Ti and Ti-6Al-4V alloy processed by severe plastic deformation. Proceedings of Symposium Ultrafine Grained Materials III, Charlotte, North Carolina, USA, March 14–18. 2004. P. 621–628.
44. Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Раточка И.В., Псахье С.Г., Колобов Ю.Р. // Зернограничная диффузия никеля в субмикрокристаллическом молибдене, полученном интенсивной пластической деформацией. Письма в ЖТФ. 2008. Т. 33. № 4. С. 36–38.
45. Kolobov Yu.R., Valiev R.Z., Grabovetskaya G.P., et al. // Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials. Cambridge: Cambridge International Science Publishing. 2007.
46. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
47. Surholt T., Herzog Chr. // Grain boundary selfdiffusion in Cu polycrystals of different purity. Acta Materialia. 1997. V. 45. № 9. P. 3817–23.
48. Lipnitskii A.G., Ivanov A.V., Kolobov Yu.R. Grain boundary and triple junction energies and stability of nanocrystalline materials. The 2nd International Symposium “Physics and Mechanics of Large Plastic Strains” June 4–9, 2007. St-Peterburg. P. 37.
49. Липницкий А.Г., Иванов А.В., Колобов Ю.Р. // Исследование зернограничных напряжений в нанокристаллических гтк металлах методом молекулярной статистики. Труды XVI Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов». Т. 1. г. Самара. 26 – 29 июня 2006 года. С. 190–196.
50. Hammerschmidt T., Kersch A., Vogl P. // Embedded atom simulations of titanium systems with grain boundaries. Phys. Rev. 2005. V. B71. P. 205409.
51. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов: М.: Металлургия, 1986.
52. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тупоуправляемых металлов. Киев: Наукова думка, 1975.
53. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998.
54. Панин В.Е. // Физические основы мезомеханики пластической деформации и разрушения твердых тел. В кн: Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. Изд-во РАН, 1995. Т. 1. С. 7–49.
55. Павлов В.А. // Высокие пластические деформации и природа аморфизации и диспергирования кристаллических систем. Физика металлов и материаловедение. 1989. Т. 67. Вып. 5. С. 924–944.
56. Gleiter H. // Nanocrystalline materials. Prog. Mater. Sci. 1989. V. 33. P. 223–315.
57. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000.
58. Humphreys F.J., Prangnell P.B., Bowen J.R. et al. // Developing Stable Fine-Grain Microstructures by Large Strain Deformation. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 1999. V. 357. P. 1663–81.
59. Бриджмен П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М.: Иностранная литература, 1955.
60. Жорин В.А., Макарова И.Ф., Ген М.Я., Ениколопан Н.С. // Образование твердых растворов металлов при пластическом течении под высоким давлением. Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 2. С. 405–408.
61. Смирнова Н.А., Левит В.И., Пиллюгин В.И., Кузнецов Р.И., Давыдова Л.С., Сазонова В.А. // Эволюция структуры ГТК монокристаллов при больших пластических деформациях. Физика металлов и материаловедение. 1986. Т. 61. № 6. С. 1170–1177.
62. Valiev R.Z. ed. by. // Ultrafine-grained materials prepared by severe plastic deformation. Ann. de Chimie. 1996. V. 21. № 6–7. P. 369.
63. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И., Павлик Д.А., Малышев В.Ф. // Процессы пластической структурообразования металлов. Минск: Наука і тэхніка, 1994.
64. Варюхин В.Н., Спaskanюк В.З., Матросов Н.И., Дугадко А.Б., Шевченко Б.А., Медведская Э.А., Сенникова Л.Ф., Спaskanюк А.В., Павловская Е.А. // Равноканальная многоугольная экструзия. Физика и техника высоких давлений. 2001. Т. 11. № 1. С. 31–39.
65. Валиев Р.З. // Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации. Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 208–216.
66. Салищев Г.А., Валиахметов О.Р., Галеев Р.М., Малышева С.П. // Формирование субмикрокристаллической структуры в титане при пластической деформации и ее влияние на механические свойства. Металлы. 1996. № 4. С. 86–91.
67. Валиахметов О.Р., Галеев Р.М., Салищев Г.А. // Механические свойства титанового сплава ВТ8 с субмикрокристаллической структурой. Физика металлов и материаловедение. 1990. № 10. С. 204–206.
68. Кайбышев О.А., Салищев Г.А., Галеев Р.М. и др. Патент № 2134308 RU C1 6C 22F 1/18. Способ обработки титановых сплавов. 10.08.99.
69. Колобов Ю.Р., Винокуров В.А., Найденкин Е.В., Раточка И.В., Рожинцева Н.В. Патент № 2334582 RU C2. Способ получения материала с ультрамелкозернистой или субмикрокристаллической структурой деформированием с обеспечением интенсивной пластической деформации. 13.07.2006.
70. Бейгельзимер Я.Е., Варюхин В.Н., Орлов Д.В., Сынков С.Г. Винтовая экструзия – процесс накопления деформации. Донецк: Фирма ТЕАН, 2003.
71. Варюхин В.Н., Дугадко А.Б., Матросов Н.И., Спaskanюк В.З., Сенникова Л.Ф., Павловская Е.А., Шевченко Б.А., Миронова О.Н. // Закономерности упрочнения волокнистых наноматериалов, полученных пакетной гидроэкструзией. Физика и техника высоких давлений. 2003. Т. 13. № 1. С. 96–105.
72. Сынков С.Г., Сынков В.Г., Сапронов А.Н. // Пакетная гидроэкструзия микроволокон из хромоникелевых сталей. Физика и техника высоких давлений. 1996. Т. 6. № 2. С. 141–145.
73. Карпов М.И., Внуков В.И., Волков К.Г., Медведь Н.В., Ходос И.И., Абросимова Г.Е. Возможности метода вакуумной прокатки как способа получения многослойных композитов с нанометрическими толщинами слоев. Материаловедение. 2004. № 1. С. 48–53.
74. Шаповал А.Н., Горбатюк С.М., Шаповал А.А. // Интенсивные процессы обработки давлением вольфрама и молибдена. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006.
75. Галкин С.П., Харитонов Е.А., Михайлов В.К. // Реверсивная радиально-сдвиговая прокатка. Сущность, возможности, преимущества. Титан. 2003. № 1(12). С. 39–45.
76. Беляев С.Ю., Багазеев Ю.М., Душин В.С. // Расширение технологических возможностей стана СРВП-130. Титан. 2008. № 1(22). С. 61–64.
77. Харитонов Е.А., Алексеев П.Л., Романенко В.П. // Исследование влияния технологических параметров на тепловое состояние титановых сплавов при радиально-сдвиговой прокатке. Титан. 2006. № 1 (18). С. 43–46.
78. Галкин С.П. Патент РФ № 2293619 RU C1 Способ винтовой прокатки. 20.02.2007.
79. Valiev R.Z., Semenova I.P., Latysh V.V., Shcherbakov A.V., Yakushina E.B. // Nanostructured Titanium for Biomedical Applications: New Developments and Challenges for Commercialization. Nanotechnologies in Russia. 2008. V. 3. № 9–10. P. 593–601.
80. Калига В.И., Гнедовец А.Г., Мамаев А.И. и др. // Формирование композиционных пористых покрытий на поверхности имплантатов низкотемпературной плазмой. ФиХОМ. 2005. № 3. С. 39–47.
81. Колобов Ю.Р., Дручинина О.А., Иванов М.Б. и др. Формирование пористых комбинированных биоактивных покрытий на титановых сплавах ВТ6 и ВТ16 методом микродугового оксидирования. // Нано-микросистемная техника. 2009. № 2. С. 48–53.
82. Колобов Ю.Р., Волковняк Н.Н., Иванов М.Б., Бузов А.А., Чуев В.П. Патент № 2342938 «Способ получения наноразмерного гидроксиапатита» 10.01.2009.
83. Колобов Ю.Р., Волковняк Н.Н., Иванов М.Б. Патент № 2345181 «Способ получения электролита для нанесения биоактивных покрытий». 27.01.2009.